

На правах рукописи

Казак Наталья Валерьевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МАГНИТНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2003

Работа выполнена в Институте физики СО РАН

Научные руководители:

С.Г. Овчинников

доктор физ.-мат. наук, профессор

Н.Б. Иванова

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Официальные оппоненты:

А.И. Романенко

доктор физ.-мат. наук, профессор

М.И. Петров

кандидат физ.-мат. наук, ст.н.с.

Ведущая организация:

Институт физики металлов УрО РАН

г. Екатеринбург

Защита состоится “\_\_” \_\_\_\_\_ 200 г. в \_\_\_\_\_ час.

На заседании диссертационного Совета Д003.055.02 в

Институте физики СО РАН по адресу:

660036, Красноярск, Академгородок.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Института физики СО РАН

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета Д003.055.02

доктор физ.-мат. наук

С.С. Аплеснин

Актуальность темы. С момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в оксидах меди и магнитных материалов с колоссальным магнитосопротивлением начался интенсивный поиск новых соединений с подобными уникальными свойствами. В ходе такой работы был достигнут определенный прогресс как в теоретическом изучении систем с сильными электронными корреляциями (СЭК), так и в экспериментальной области исследования (синтез новых соединений). С теоретической точки зрения учет СЭК позволяет выяснить механизм формирования структуры энергетического спектра и сделать предсказания относительно возможных электронных фазовых переходов и поведения экспериментально измеряемых физических величин, таких как электросопротивление, теплоемкость, магнитная восприимчивость. Экспериментально же сильные электронные корреляции проявляют себя в тесной взаимосвязи электрических, оптических и магнитных свойств.

Бораты переходных металлов формируют класс соединений, для которых характерны сильные электронные корреляции в узких  $d$ -зонах, определяющие условия локализации электронных состояний, кинетические и магнитные свойства. В связи с этим представляет интерес исследование оксидоборатов металлов переходной  $3d$  группы, в которых наблюдаются взаимные корреляции явлений переноса и магнитного упорядочения. При этом ситуация, в которой конкурирующие обменные взаимодействия приводят к установлению того или иного магнитного порядка, может быть искусственно создана путем синтеза твердых растворов изоструктурных соединений с различным магнитным порядком.

Однако, несмотря на научную и практическую важность, теоретические и экспериментальные исследования боратов весьма немногочисленны за исключением широко известного материала  $\text{FeVO}_3$ . В настоящее время имеется исключительно мало данных о других представителях этого класса материалов, таких как  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{CrVO}_3$ ,  $\text{TiVO}_3$  и особенно твердых растворов на основе этих соединений. В частности, отсутствует какая-либо информация об электронной, а в некоторых случаях и магнитной структуре. В еще меньшей степени исследованы анизотропные и оптические свойства этих соединений. Вместе с тем знание величины и характера магнитных взаимодействий, а также электрических, оптических и анизотропных свойств боратов переходных металлов необходимо как для понимания природы статических и динамических свойств, так и для изучения возможностей практического применения этих материалов. Кроме того, комплексный подход, применяемый при изучении кинетических и магнитных свойств боратов  $3d$ -металлов, может оказаться полезным при объяснении свойств других материалов, в частности, высокотемпературных сверхпроводников.

Из вышесказанного следует, что комплексное экспериментальное исследование электрических, магнитных и оптических свойств таких соединений является особенно актуальным.

### Цель работы:

Комплексное исследование электрических, оптических и магнитных свойств боратов  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{CrVO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  для получения информации о структуре энергетического спектра. Выяснение природы диэлектрического состояния в этих соединениях. Определение параметров обменных и анизотропных взаимодействий в монокристаллах  $\text{VVO}_3$  и  $\text{CrVO}_3$ .

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи:

1. экспериментальное исследование статических магнитных и электрических свойств, спектров оптического поглощения, мессбауэровских спектров монокристаллов оксидборатов  $3d$ - металлов;
2. определение параметров магнитной и электронной структуры из совокупности экспериментальных данных;
3. анализ экспериментальных данных в рамках многоэлектронных моделей с учетом сильных электронных корреляций.

### Научная новизна результатов.

1. Впервые изучены полевые и температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{CrVO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ . Экспериментально установлен тип магнитного упорядочения в варвиките  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Определены критические температуры магнитных фазовых переходов в этих соединениях.

2. Изучена магнитная анизотропия боратов  $\text{VVO}_3$  и  $\text{CrVO}_3$ . Для  $\text{VVO}_3$  впервые обнаружена одноосная анизотропия и исследована температурная зависимость первой константы одноосной анизотропии  $K_1$ . Для  $\text{CrVO}_3$  наряду с одноосной анизотропией обнаружена значительная гексагональная анизотропия. Для обоих соединений определены значения обменного поля  $H_{\text{ex}}$ .

3. Впервые изучены температурные зависимости электросопротивления монокристаллов  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  и  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . В твердых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  найдено температурное изменение механизма проводимости от простого активационного при высоких температурах к прыжковой проводимости невзаимодействующих электронов с переменной длиной прыжка (механизм Мотта) при низких температурах. Поведение электросопротивления монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  интерпретируется в рамках модели Эфроса-Шкловского, описывающей прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка в области кулоновской псевдощели.

4. Впервые проведены измерения спектров оптического поглощения монокристаллов  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ . Для  $\text{VVO}_3$  определена величина расщепления  $d$ - уровней в кристаллическом поле  $\Delta$ .

5. Выполнен одноэлектронный расчет молекулярных орбиталей кластеров  $\text{VB}_6\text{O}_6$  и  $\text{FeB}_6\text{O}_6$ . Предложена многоэлектронная модель зонной структуры  $\text{VVO}_3$

и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  с учетом сильных корреляций, в рамках которой описаны основные экспериментальные результаты.

Практическая ценность. В результате комплексного исследования электрических, магнитных и оптических свойств боратов  $\text{FeBO}_3$ ,  $\text{VBO}_3$ ,  $\text{CrBO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$  и серии твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  получен ряд экспериментальных данных, позволяющих более глубоко понять природу основного состояния и механизмы взаимодействий в соединениях с сильными электронными корреляциями. Полученная информация может быть использована для прогнозирования свойств других оксидных материалов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности боратов  $\text{VBO}_3$ ,  $\text{CrBO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ .
2. Экспериментальные данные по одноосной и гексагональной анизотропии в  $\text{VBO}_3$  и  $\text{CrBO}_3$ .
3. Результаты исследования температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов  $\text{VBO}_3$ ,  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ , их интерпретация с учетом сильных электронных корреляций.
4. Экспериментальные результаты изучения спектров оптического поглощения  $\text{VBO}_3$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ .
5. Многоэлектронная модель зонной структуры  $\text{VBO}_3$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ .

Апробация результатов. Основные результаты диссертации обсуждались на международной школе-семинаре “Новые магнитные материалы микроэлектроники” (Москва-2000), Евро-Азиатском Симпозиуме “Прогресс в магнетизме” EASTMAG-2001 (Екатеринбург-2001), международном научном семинаре “Инновационные технологии – 2001” (Красноярск-2001), международном симпозиуме “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах ОМА-II” (Сочи-2001), международной научно-практической конференции САКС-2001 (Красноярск -2001), конференции молодых ученых КНЦ СО РАН (Красноярск-2002), международной конференции по Сильнокоррелированным Электронным Системам SCES'02 (Краков-2002), на XXXIII Совещании по физике низких температур (Екатеринбург–2003), а также на научных семинарах лаборатории физики магнитных явлений Института Физики СО РАН, лабораторий оптики металлов и магнитных полупроводников Института физики металлов УРО РАН, лаборатории сильных давлений Университета г.Кельн (Германия).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 13 работах, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, 6 работ в трудах

международных конференций, 1 работа в трудах всероссийской конференции и 1 работа в трудах конференции Красноярского научного центра СО РАН.

Личный вклад автора заключается в измерении электрических свойств и мессбауэровских спектров исследуемых монокристаллов. Спектры оптического поглощения измерены в лаборатории физики магнитных явлений при участии автора. Анализ полного набора экспериментальных данных, а также их интерпретация проведены автором работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5-ти глав и заключения, изложенных на 137 страницах машинописного текста, включая 11 таблиц и 41 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 218 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко рассмотрено научное значение комплексного исследования электрических, магнитных и оптических свойств материалов с сильными электронными корреляциями, сформулированы цели диссертации.

В первой главе приведен краткий обзор работ по экспериментальному и теоретическому исследованию магнитных и транспортных свойств боратов переходных металлов со структурой кальцита и варвикита. Обсуждаются предложенные авторами интерпретации экспериментальных данных с учетом особенностей электронной структуры. Сформулированы основные задачи исследования.

Бораты переходных металлов с общей формулой  $M^{3+}BO_3$ , где  $M^{3+}=Fe, Cr, V, Ti$ , кристаллизуются в структуре кальцита (пространственная группа  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ )).

Тригональные  $(BO_3)^{3-}$  группы расположены параллельно друг другу и чередуются с плоскостями ионов  $M^{3+}$ . Металлический ион находится в октаэдрическом окружении кислорода (рис.1.). Элементарная ячейка содержит две формульных единицы. В зависимости от степени заполнения  $3d$ -оболочки реализуются различные типы магнитного упорядочения и электронные свойства:  $FeBO_3$  – слабый ферромагнетик ( $T_N=348$  К) [1],  $VBO_3$ - ферромагнетик ( $T_C=32$  К) [2],  $CrBO_3$  – антиферромагнетик ( $T_N=15$  К) [2],  $TiBO_3$ -

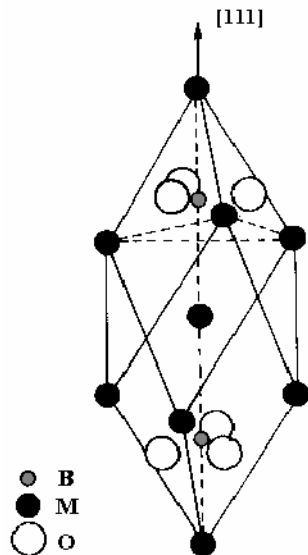


Рис. 1. Кристаллическая структура боратов  $MBO_3$

слабый ферромагнетик ( $T_N=25$  К) [3]. Все перечисленные соединения являются диэлектриками за исключением  $VBO_3$ , удельное сопротивление которого  $\rho=1.2 \cdot 10^5$  Ом·см при  $T=300$  К [2]. Борат железа  $FeBO_3$  обладает спонтанным магнитным моментом при комнатной температуре и одновременно прозрачен в видимой части спектра, что делает его весьма перспективным с точки зрения магнитооптики. Величина фарадеевского вращения составляет 2300 град/см. Данное соединение обладает выраженными магнитными анизотропными свойствами: величина одноосной анизотропии составляет  $H_a=3.13$  кЭ [4], в то время как гексагональная анизотропия не превышает 1 Э (при  $T=200$ К).

Другими представителями класса боратов являются материалы со структурой варвикита (минерал  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}BO_4$ ), общая формула которых  $M^{2+}M^{3+}BO_4$  ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}=Ni, Fe, Mn, Cr, V, Ti$  и др.). Данные материалы обладают орторомбической структурой ( $Pnam$ ). Металлические ионы окружены кислородными октаэдрами, имеющими общее ребро и образующими полосы вдоль короткой оси. Внутри полосы существуют две неэквивалентные кристаллографические позиции 1 и 2, которые случайным образом занимают разновалентные металлические ионы (рис.2). Сочетание таких свойств, как низкая размерность, беспорядок и сильные электронные корреляции, дает возможность наблюдать в этих боратах разнообразие магнитных, структурных и электронных фазовых переходов [5].

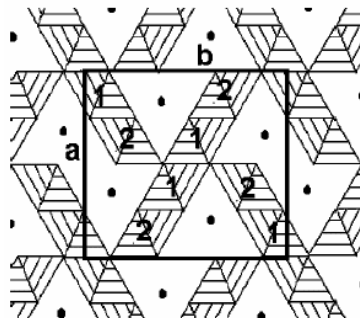


Рис. 2. Проекция  $ab$  плоскости структуры варвикита. Цифрами 1, 2 указаны кристаллографические позиции катионов. Черные кружки – положения бора.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, технологии их приготовления, методик измерения различных свойств материалов.

Исследуемые монокристаллы  $FeBO_3$ ,  $VBO_3$ ,  $CrBO_3$ ,  $Fe_{1.91}V_{0.09}BO_4$  и твердые растворы  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  были выращены методом спонтанной кристаллизации в Институте физики СО РАН. Монокристаллы  $FeBO_3$ ,  $VBO_3$ ,  $CrBO_3$  и твердые растворы  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  имели форму прозрачных гексагональных пластинок размером до 4x4 мм и толщиной около 0.1 мм с гладкой блестящей поверхностью. Монокристаллы варвикита  $Fe_{1.91}V_{0.09}BO_4$  имели правильную форму, гладкую поверхность и кристаллизовались в виде иголок длиной до 1.0 см и толщиной 0.10-0.15 мм.

Спектр рентгеновской дифракции был получен на установке D8ADVANCE фирмы Bruker. Для определения количества входящих элементов для всех образцов был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX ZAF Quantification) в Университете г.Кельн (Германия). Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом. Измерения

намагниченности проводились в полях до 80 кЭ и в интервале температур 4.2-300 К. Мессбауэровские измерения были проведены на порошках из монокристаллических образцов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  и  $Fe_{1.91}V_{0.09}VO_4$  с использованием источников  $Co^{57}(Cr)$  (Институт физики СО РАН) и  $Co^{57}(Rh)$  (Университет г.Кельн) по естественному содержанию железа. Ввиду того, что переходное сопротивление контакта достаточно мало, измерения электросопротивления проводились двухконтактным методом в широком температурном интервале 90-450 К. Измерения оптического поглощения кристаллов были выполнены по однолучевой методике в спектральном диапазоне  $4000-20000\text{ см}^{-1}$  при температурах 90 и 300 К.

В третьей главе изложены результаты магнитных, оптических и электрических измерений серии монокристаллических образцов  $VBO_3$  и твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$ .

Анализ экспериментальных данных показывает, что  $VBO_3$  является типичным ферромагнетиком,  $T_C$ , по данным статических измерений намагниченности, составляет 33 К, что очень близко к значению  $T_C=32.5\text{ К}$ , полученному из измерений магнитной восприимчивости [2]. При высоких температурах поведение намагниченности  $VBO_3$  представляется возможным описать на основе предсказаний теории молекулярного поля и провести оценку величины обменного поля  $H_{ex}=393.6\text{ кЭ}$ , тогда как при низких температурах анализ экспериментальных данных проводится в рамках спин-волнового приближения.

Температурные зависимости намагниченности твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  приведены на рис.3. Кривые  $M(T)$  для составов, близких по концентрации к  $FeVO_3$  ( $x=0.13$ ) и  $VBO_3$  ( $x=0.95$ ), имеют такой же характер, как для соответствующих крайних членов ряда (рис.3а и 3в). Обращает на себя внимание следующий факт: при замещении всего 5% ионов V на Fe магнитный момент уменьшается почти на 20%. Кривые намагничивания образцов с промежуточной концентрацией ( $x=0.18$ , 0.3) имеют нетривиальный вид (рис.3б). В области температур, близких к

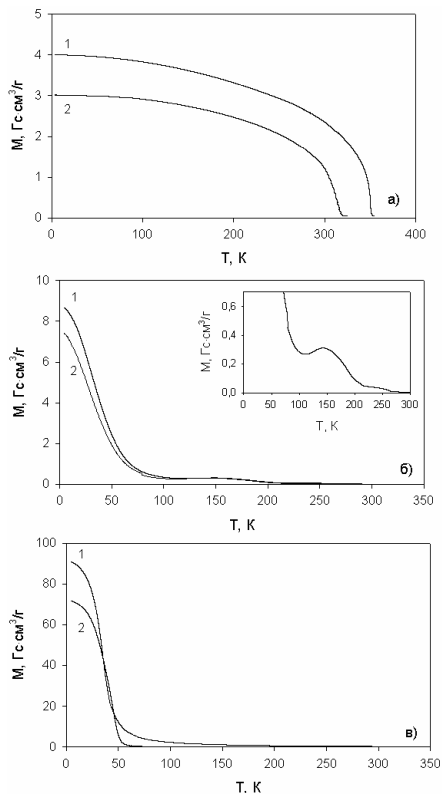


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности в поле  $H=10\text{ кЭ}$ : а)  $FeVO_3$  (кривая 1),  $Fe_{0.87}V_{0.13}VO_3$  (кривая 2); б)  $Fe_{0.82}V_{0.18}VO_3$  (кривая 1),  $Fe_{0.7}V_{0.3}VO_3$  (кривая 2); в)  $VBO_3$  (кривая 1),  $Fe_{0.05}V_{0.95}VO_3$  (кривая 2).



температуре Кюри  $\text{VBO}_3$ , намагниченность быстро падает, однако значение магнитного момента составляет лишь 9 % от ее величины для незамещенного соединения. В районе  $T=150$  К наблюдается широкий максимум, затем намагниченность уменьшается до нуля вблизи температуры Нееля  $\text{FeBO}_3$ . Вероятно, при малых концентрациях замещающих ионов  $x$  механизм конкуренции обменных взаимодействий приводит к возникновению неколлинеарных спиновых структур, в которых угол скоса подрешеток  $\gamma$  может меняться в зависимости от концентрации и температуры. При больших  $x$  в системе превалирует магнитная структура, характерная для  $\text{FeBO}_3$ .

Измерения эффекта Мессбауэра, проведенные на железосодержащих образцах твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ , позволяют сделать следующие выводы. При низких температурах для всех составов имеет место зеемановское расщепление линий, при повышении температуры наблюдаются асимметричные дублеты (рис.4).

Асимметрия, вероятно, связана с эффектом Гольданского-Карягина. Опираясь на предположение о хаотичности распределения примесей и аддитивности вкладов примесных атомов в  $H_{\text{hf}}$  и  $\delta$ , а также учитывая влияние атомов первой координационной сферы, удалось оценить сверхтонкие параметры для 6Fe, 5Fe1V, 4Fe2V, 3Fe3V, 2Fe4V позиций в кристалле  $\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{BO}_3$  при комнатной температуре и в кристаллах  $\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{BO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{BO}_3$  при температуре 130 К. Сверхтонкие поля на ядрах железа монотонно уменьшаются в ряду этих конфигураций с дискретной разностью  $\Delta H_{\text{hf}}=20\div 30$  кЭ, что находится в полном согласии с обычными представлениями о разбавленном магнитном диэлектрике. Сверхтонкое поле на ядрах железа при  $T=4.2$  К формируется, в основном, самим ионом железа и слабо зависит от замещения. Величины изомерных сдвигов  $\delta=0.38-0.40$  мм/с ( $T=300$  К) и  $\delta=0.51-0.52$  мм/с ( $T=130$  К) указывают на то, что в системе  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  железо находится в трехвалентном состоянии. Данные материалы являются примером соединений, где обмен между ближайшими соседями играет определяющую роль.

Далее представлены результаты измерения электрических свойств.

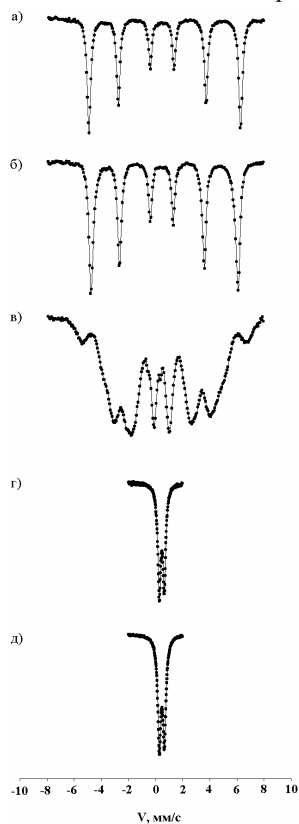


Рис. 4. Спектры эффекта Мессбауэра при  $T=300$  К: а)  $\text{FeBO}_3$ ; б)  $\text{Fe}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{BO}_3$ ; в)  $\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{BO}_3$ ; г)  $\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{BO}_3$ ; д)  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{BO}_3$ .

Монокристалл  $VBO_3$  и твердые растворы  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  с концентрацией  $x=0.18, 0.3, 0.95$  обладают проводимостью при комнатной температуре, в то время как образцы, близкие по составу к  $FeVO_3$ , проявляют изолирующие свойства. Измерения показали, что в области высоких температур ( $T > 300K$ ) прохождение тока определяется носителями заряда, термически возбужденными в зону проводимости. В этом случае электросопротивление описывается простым активационным законом с энергией активации порядка 1 эВ (рис.5а). Однако, при понижении температуры линейная зависимость  $\ln R$  от обратной температуры нарушается, и в этом температурном интервале электросопротивление подчиняется закону Мотта (рис.5б)

$$R(T) \sim \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (1)$$

где  $T_0$ - характеристическая температура, определяемая плотностью состояний на уровне Ферми  $N(\epsilon_F)$ . Этот закон описывает прыжки невзаимодействующих локализованных электронов в неупорядоченных полупроводниках и изоляторах. Таким образом, при низких температурах ( $k_B T \leq E_a$ ) проводимость обусловлена термически активированными перескоками электронов (при поглощении или испускании фонона). Близкая для всех составов энергия активации  $E_a=0.9-1.02$

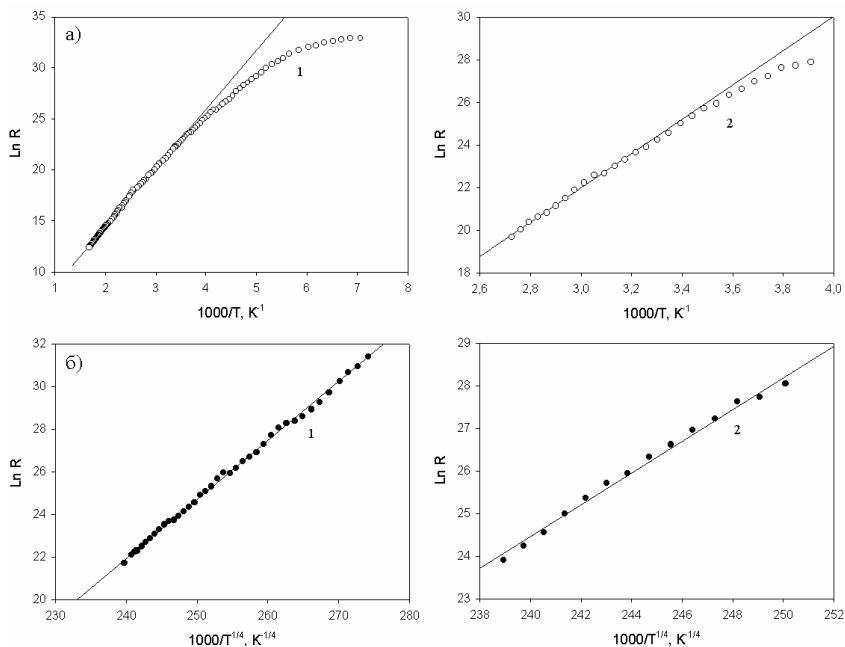


Рис.5. Зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры  $1000/T$  (а) и  $1000/T^{1/4}$  (б). 1)-  $Fe_{0.82}V_{0.18}VO_3$ , 2)  $Fe_{0.05}V_{0.95}VO_3$ .

эВ говорит о том, что электроперенос, по всей вероятности, связан только с ионами  $V^{3+}$ .

Спектры оптического поглощения  $D = \ln(I_0/I)$  получены при температурах 90 и 300 К. Для кристалла  $VBO_3$  (рис.6а) виден слабый не зависящий от температуры пик 9800  $cm^{-1}$ . Этот пик сохраняется при низких температурах в спектрах образцов с промежуточной концентрацией  $x=0.3$  и 0.18, но появляется новый 10100  $cm^{-1}$  с ярко выраженной температурной зависимостью (рис.6б и 6в). При повышении температуры эта линия уширяется и сдвигается в область меньших энергий. Для кристалла  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$  этот пик остается, а линия, характерная для  $VBO_3$ , исчезает (рис.6г). Спектр поглощения кристалла с малым замещением ионов железа  $x=0.02$  (рис.6д) качественно повторяет спектр  $FeBO_3$  (рис.6е). Так, на фоне широкой полосы с центром на 11500  $cm^{-1}$  наблюдается серия узких линий, которые для бората железа интерпретируются как фоновые повторения экситон-маглонной полосы (низкочастотный переход  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ).

Рассмотрение всей совокупности физических свойств и их целенаправленное изменение должно базироваться на знании электронной структуры. Однако, несмотря на значительный прогресс численных методов, до настоящего времени не существовало последовательных расчетов энергетической зонной структуры боратов переходных металлов, которые хотя бы качественно объясняли связь наблюдаемых явлений. Первым шагом в этом направлении был одноэлектронный расчет из первых принципов молекулярных орбиталей конечных кластеров. Расчет проводился методом Хартри-Фока. В качестве модельного был выбран кластер  $FeB_6O_6$  ( $VB_6O_6$ ). В центре кластера расположен центральный атом Fe (V), окруженный октаэдром из атомов кислорода. Близкое расстояние между атомами кислорода и бора (1.42 Å) и большая гибридизация их орбиталей обусловили

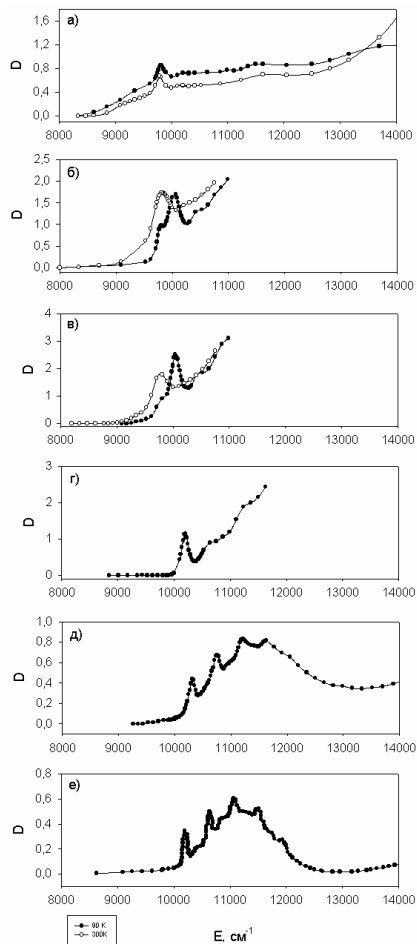


Рис. 6. Кривые оптического поглощения а)  $VBO_3$ ; б)  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$ ; в)  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$ ; г)  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$ ; д)  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$ ; е)  $FeBO_3$ .

необходимость учета атомов бора в кластере. В расчете учитывались  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -электроны катиона,  $s$ ,  $p$ -электроны кислорода и  $s$ ,  $p$ -электроны бора. Расчеты показали, что уровень верхней заполненной молекулярной орбитали состоит из  $d$ -оболочки атома металла Fe (V). Сильная гибридизация  $s$ ,  $p$ - состояний бора и кислорода для обоих соединений приводит к тому, что, фактически, имеет место ион  $(\text{BO}_3)^{3-}$  и кислородные орбитали замкнуты на бор. Это обуславливает очень слабую гибридизацию  $d$ - состояний металлического иона и  $s$ ,  $p$ - состояний анионов, что определяет режим сильных электронных корреляций в данных оксидборатах. На основе рассчитанных уровней энергии и дипольных матричных элементов проведено моделирование спектров оптического поглощения  $\text{VBO}_3$  и  $\text{FeBO}_3$ .

Для расчета плотности одноэлектронных состояний  $N(E)$  с учетом сильных электронных корреляций в  $\text{VBO}_3$  в рамках многоэлектронной модели [6] рассматриваются заполненный терм  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) и термы конфигураций  $3d^1$  и  $3d^3$ , описывающие уничтожение и рождение электрона из  $d^2$ . Для простоты пренебрегаем орбитальной зависимостью кулоновских матричных элементов, считая что три параметра  $U$ ,  $V$  и  $J$  связаны между собой известным следствием сферической симметрии атома  $U=2V+J$  ( $U_\lambda$  и  $V_{\lambda\lambda'}$  соответствуют кулоновскому внутриорбитальному и межорбитальному отталкиванию, а  $J_{\lambda\lambda'}$  - хундовскому обмену). Поскольку расстояния М-О в октаэдрах  $\text{VBO}_3$  и  $\text{FeBO}_3$  близки, можно предположить, что кулоновские параметры  $U$ ,  $V$ ,  $J$  для  $\text{VBO}_3$  имеют те же значения, что и в  $\text{FeBO}_3$ . Гамильтониан модели имеет вид:

$$H_{am} = \sum_{\lambda\sigma} \left( \varepsilon_\lambda n_{\lambda\sigma} + \frac{U_\lambda}{2} n_{\lambda\sigma} n_{\lambda\bar{\sigma}} \right) + \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ (\lambda \neq \lambda')}} \sum_{\sigma\sigma'} \left( V_{\lambda\lambda'} n_{\lambda\sigma} n_{\lambda'\sigma'} - J_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda'\sigma'} a_{\lambda'\sigma}^+ a_{\lambda\sigma} \right), \quad (2)$$

где  $n_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda\sigma}$ ,  $a_{\lambda\sigma}$  обозначает оператор рождения  $d$ -электрона на одной из 5-ти орбиталей  $\lambda$  с проекцией спина  $\sigma$ ,  $\bar{\sigma} = -\sigma$ . Первое слагаемое описывает атомные  $d$ -уровни в кристаллическом поле. Из расчета молекулярных орбиталей кластеров  $\text{VB}_6\text{O}_6$  и  $\text{FeB}_6\text{O}_6$  следует, что сильно гибридизованные  $s$ ,  $p$ - состояния  $(\text{BO}_3)$  группы практически не меняются. Это дает основание полагать, что дно зоны проводимости  $\varepsilon_c$  и потолок валентной зоны  $\varepsilon_v$  в  $\text{VBO}_3$  имеют близкие значения энергии с расстоянием между ними (порог поглощения)  $E_{g0}=2.9$  эВ. Параметр кристаллического поля можно определить из спектра оптического поглощения  $\text{VBO}_3$  (рис.6а), полагая, что слабо интенсивный пик на энергии  $\omega_0=9800$   $\text{см}^{-1}$  обусловлен в данном случае  $d-d$  переходами с основного термина  ${}^3T_1$  иона  $V^{3+}$  в первый возбужденный терм  ${}^3T_2$  с энергией  $\omega_0 = E'_{S=1}(d^2) - E_{S=1}(d^2) = \Delta = 1.21$  эВ. Это значение меньше  $\Delta = 1.57$  эВ для  $\text{FeBO}_3$ . Кроме того, полагаем, что параметры  $U$ ,  $V$ ,  $J$  имеют значения, близкие к параметрам  $\text{FeBO}_3$  и  $U=3$  эВ,  $V=1.15$  эВ,  $J=0.7$  эВ. Уровни  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  есть аналоги нижней и верхней хаббардовских зон при нулевом межатомном параметре перескока  $t$  и равны

$$\Omega_v = E_1(2) - E_{1/2}(1) = \varepsilon_d - \frac{2}{5}\Delta + V - J \quad \Omega_c = E_{3/2}(3) - E_1(2) = \varepsilon_d - \frac{2}{5}\Delta + 2V - 2J \quad (3)$$

Переход  $d^2 \rightarrow d^1$  определяет рождение дырки, переход  $d^2 \rightarrow d^3$  рождение электрона. Кроме уровней  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  со спектральным весом 1, в многоэлектронном подходе [7] появляются виртуальные уровни с нулевым в стехиометрическом основном состоянии спектральным весом (на диаграмме плотности состояний отмечены пунктиром). Такие состояния приобретают спектральный вес при отклонении от стехиометрии или при оптической накачке возбужденных уровней. Для привязки уровней  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  к потолку валентной зоны использовались данные по электропроводности и оптическому поглощению. Эффективная энергия Хаббарда  $U_{eff} = \Omega_c - \Omega_v = V - J = 0.45 \text{ эВ}$  для  $\text{VBO}_3$ . Согласно классификации Заанена-Завадского-Аллена [8]  $\text{VBO}_3$  относится к диэлектрикам Мотта-Хаббарда.

Данный метод был развит при моделировании зонной структуры твердых растворов. При этом были сделаны следующие допущения. Положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, а также величина щели  $E_{g0}$  постоянны для всех  $x$ . Распределение  $d$ -электронов в кристалле считается неоднородным, т.е. в образце есть случайное распределение ионов  $\text{V}^{3+}$  с концентрацией  $x$  и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с концентрацией  $1-x$ . В этой модели такие характеристики, как плотность состояний и оптический спектр будут иметь вид

$$\begin{aligned} N(E) &= xN_V(E) + (1-x)N_{Fe}(E), \\ D(\omega) &= xD_V(\omega) + (1-x)D_{Fe}(\omega). \end{aligned} \quad (4)$$

Плотность состояний твердых растворов изображена на рис.7. Левая часть представляет плотность состояний  $\text{VBO}_3$ , правая- плотность состояний  $\text{FeBO}_3$ .

Далее проведен анализ спектров оптического поглощения твердых растворов с использованием предложенной модели. Для  $x=0.02$  вклад от  $D_V$  пренебрежимо мал и спектр на рис.6д практически совпадает со спектром  $\text{FeBO}_3$ . Для  $x=0.3$  и  $0.18$  в экспериментальных спектрах можно выделить те же линии  $A_1$ - $A_4$ , что и в  $\text{FeBO}_3$ , но сильно уширенные (рис.6б и 6в). В магнитонеупорядоченном состоянии  $\text{FeBO}_3$  линия  $\mathcal{E}_A = 9950 \text{ см}^{-1}$  очень близка к линии поглощения  $\text{VBO}_3$   $\mathcal{E}_A = 9800 \text{ см}^{-1}$ , поэтому для твердых растворов имеет место наложение двух близких по энергии линий, и в спектре поглощения виден широкий пик. С понижением температуры до  $90 \text{ К}$ , линия  $\mathcal{E}_A$  за счет магнитного упорядочения сдвигается в область энергии  $10100 \text{ см}^{-1}$ , и в спектрах поглощения

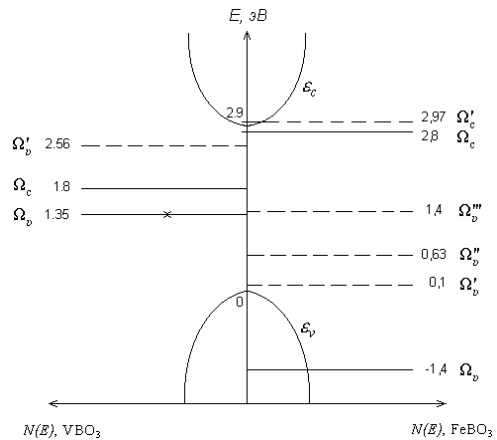


Рис. 7. Схема плотности состояний твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ . Левая часть должна браться с весом  $x$ , правая – с весом  $1-x$ .

возникает расщепление линий. Нижний по энергии пик соответствует линии поглощения иона  $V^{3+}$ , а верхний – иона  $Fe^{3+}$ .

В четвертой главе приведен анализ экспериментальных данных по магнитной анизотропии ромбоэдрических боратов  $VBO_3$  и  $CrBO_3$ . Результаты измерения намагниченности  $VBO_3$  в плоскости свидетельствуют о том, что гексагональная анизотропия очень мала. Эта особенность является общей и для  $FeVO_3$ , где поле гексагональной анизотропии не превышает 1 Э. Анализ экспериментальных данных показывает, что поведение намагниченности монокристалла  $VBO_3$  характерно для ферромагнетика типа “легкая плоскость”. Температурная зависимость первой константы одноосной анизотропии  $K_1$  хорошо описывается в рамках классической теории магнитной анизотропии, в которой  $K_1(T)$  пропорциональна намагниченности (рис.8.)

$$K_1(T) = K_1(0) \left( \frac{M(T)}{M_s} \right)^3. \quad (5)$$

Здесь  $K_1(0)$ - значение  $K_1$  при  $T=0$  К,  $M(T)$ - температурная зависимость намагниченности,  $M_s$ - намагниченность насыщения. Поле одноосной анизотропии равно  $H_a=62.5$  кЭ. Эта величина является наибольшей в ряду изоструктурных соединений. Возможно, что причиной большой одноосной анизотропии в  $VBO_3$  является сильное спин-орбитальное взаимодействие, поскольку основным состоянием иона  $V^{3+}$  является F-состояние.

Полевые и температурные зависимости намагниченности  $CrBO_3$  обсуждаются с учетом различных ориентаций внешнего магнитного поля по

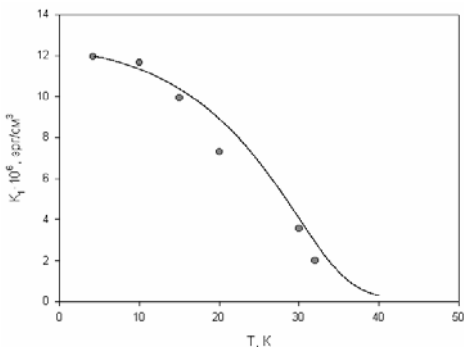


Рис. 8. Температурная зависимость первой константы одноосной анизотропии  $VBO_3$ : кружки- экспериментальные данные, сплошная линия- расчетная кривая.

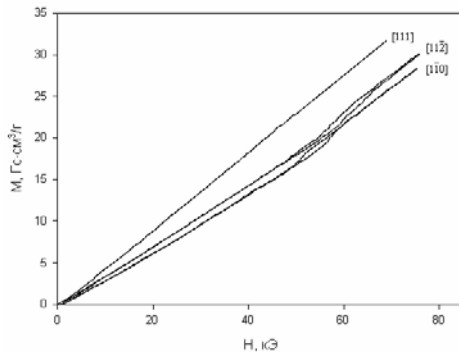
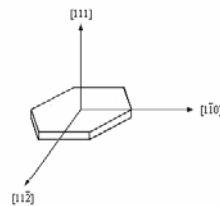


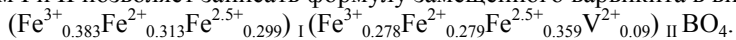
Рис.9. Кривые намагничивания монокристалла  $CrBO_3$  при  $T=7.6$  К.

отношению к кристаллографическим осям (рис.9). Излом на кривой намагниченности, сопровождающийся гистерезисом в интервале полей 50-60 кЭ, при ориентации внешнего магнитного поля вдоль  $[1\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}]$  осей, объясняется неустойчивостью магнитного состояния.

Величина эффективного обменного поля в  $\text{CrVO}_3$   $H_{\text{ex}}=382$  кЭ. Полученный набор экспериментальных данных не позволяет описать магнитные свойства  $\text{CrVO}_3$  на основе простой модели коллинеарного двухподрешеточного антиферромагнетика с магнитными моментами, лежащими вдоль оси  $C_3$  [2]. Более вероятно, что вектор антиферромагнетизма в лежит в плоскости, близкой к базисной. Наличие гистерезиса и области неустойчивого магнитного состояния при намагничивании в плоскости указывает на значительную гексагональную анизотропию кристалла. В этом заключается заметное отличие  $\text{CrVO}_3$  от других изоструктурных боратов, таких как  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{VVO}_3$ , базисная анизотропия которых слишком мала, чтобы быть заметной при статических измерениях намагниченности.

Пятая глава посвящена комплексному изучению свойств впервые синтезированного материала  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Измерения рентгеновской дифракции показали, что данное соединение имеет орторомбическую структуру ( $Pnam$ ) при комнатной температуре. Параметры кристаллической решетки  $a=3.1727 \text{ \AA}$ ,  $b=9.3831 \text{ \AA}$ ,  $c=9.2317 \text{ \AA}$ ,  $\beta=89.993$ ,  $V=274.84 \text{ \AA}^3$ .

Анализ спектров эффекта Мессбауэра при  $T=300$  К проведен в предположении существования “локализованных” ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и “делокализованных” ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ) состояний, распределенных по двум кристаллографически неэквивалентным позициям (рис.10). Значения изомерных сдвигов типичны для ионов, находящихся в высокоспиновом состоянии и октаэдрической координации кислорода. Величины квадрупольных расщеплений свидетельствуют о большей степени искажения координационного октаэдра в позиции II. Распределение  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2.5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ионов по кристаллографическим позициям I и II позволяет записать формулу замещенного варвикита в виде:



Сравнивая полученное распределение с катионным распределением в незамещенном варвиките  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [9], можно сказать, что ванадий замещает ионы железа в позиции II. При этом общее число катионов железа в кристалле, подверженных быстрому электронному обмену, возрастает в той позиции, в которую входит ванадий.

Результаты измерения температурной зависимости намагниченности варвикита интерпретируются в рамках теории коллинеарного ферримагнетизма Нееля, согласно которой данное соединение является ферримагнетиком Р-типа ниже 130 К (рис.11).

Температурная зависимость электросопротивления кристаллов  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  характеризуется резким повышением сопротивления при низких температурах и диэлектризацией образца (рис.12). Анализ температурного поведения электросопротивления проведен в предположении существования двух конкурирующих механизмов проводимости. Обработка экспериментальных

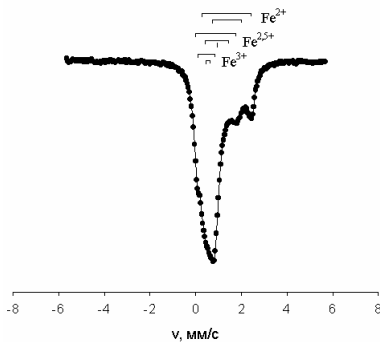


Рис.10. Мессбауэровский спектр  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  при  $T=300$  К.

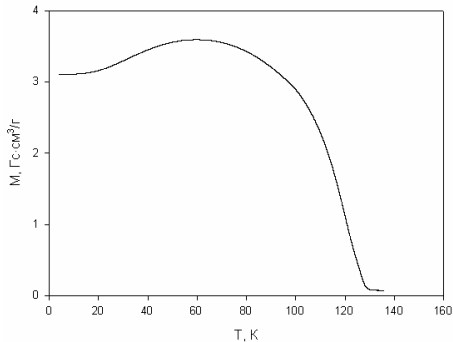


Рис.11. Температурная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ .  $H=1$  кЭ.

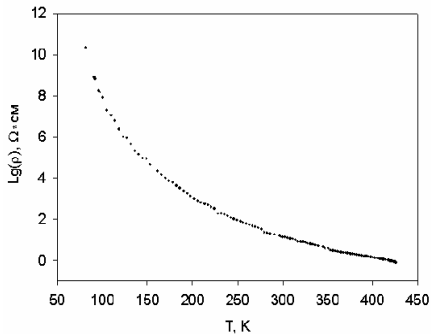


Рис.12 Температурная зависимость логарифма удельного сопротивления монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ .

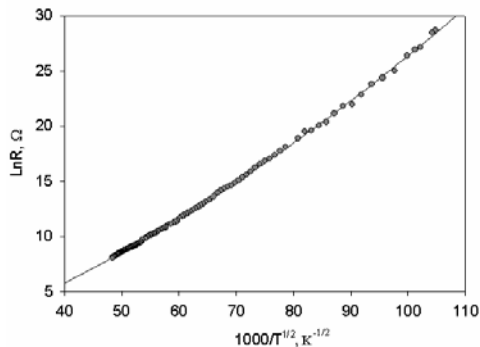


Рис.13. Зависимость логарифма электросопротивления  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  от обратной температуры  $1000/T$ .

данных, проведенная по методу наименьших квадратов, дала следующую эмпирическую зависимость (рис.13):

$$R(T) = A_1 \cdot \exp(E_a/T) + A_2 \cdot \exp(T^*/T)^{1/2}, \quad (6)$$

где множители  $A_1$  и  $A_2$  слабо зависят от температуры. Первый член описывает активационный характер проводимости, второй связан с прыжками сильно коррелированных электронов. Величина энергии активации  $E_a$  равна 0.15 эВ. Величина  $k_B T^*$  определяет корреляционную энергию, и ее значение 4.92 эВ характерно для эффективной энергии кулоновского взаимодействия  $U_{\text{eff}}$  в оксидах. Опираясь на рассчитанную зонную структуру родственного бората  $\text{FeVO}_3$ , предложена электронная структура варвикита  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  с учетом сильных электронных корреляций.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведены комплексные измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности монокристаллов  $\text{VBO}_3$ ,  $\text{CrBO}_3$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ . Обнаружен концентрационный магнитный переход аниферромагнетик-ферромагнетик. Исследована магнитная анизотропия ромбоэдрических боратов  $\text{VBO}_3$  и  $\text{CrBO}_3$ . Обнаружено, что  $\text{VBO}_3$  является ферромагнетиком типа “легкая плоскость”. Для  $\text{CrBO}_3$  наряду с одноосной выявлено существование гексагональной анизотропии. Проведены оценки экспериментальных констант анизотропии.

2. Показано, что полученные спектры эффекта Мессбауэра на железосодержащих образцах твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  можно интерпретировать в рамках представлений о разбавленном магнитодиэлектрике, где вклад соседей из первой координационной сферы в формирование величины сверхтонкого поля на ядре железа является определяющим.

3. Экспериментально изучено температурное поведение электросопротивления  $\text{VBO}_3$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ . Обнаружено, что температурная зависимость электросопротивления твердых растворов при низких температурах определяется прыжками невзаимодействующих электронов с переменной длиной прыжка и подчиняется закону Мотта. Предложено объяснение изменения механизма проводимости в твердых растворах.

4. Рассчитаны электронные уровни и энергии оптических переходов кластеров  $\text{VB}_6\text{O}_6$  и  $\text{FeB}_6\text{O}_6$  методом Хартри-Фока. Предложена многоэлектронная модель зонной структуры  $\text{VBO}_3$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  с учетом сильных электронных корреляций. В рамках этой модели описано концентрационное изменение спектра оптического поглощения и его связь с изменением магнитного порядка. Показано, что  $\text{VBO}_3$  относится к диэлектрикам Мотта-Хаббарда.

5. Проведены комплексные измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности и электросопротивления впервые синтезированного монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Определен тип магнитного упорядочения и критическая температура магнитного перехода данного материала. Показано, что для адекватного описания поведения электросопротивления необходимо учитывать прыжки локализованных электронов в присутствии кулоновской псевдощели (механизм Эфроса-Шкловского).

6. Экспериментально изучены мессбауэровские спектры варвикита  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Показано, что данное соединение обладает смешанной валентностью и наряду с “локализованными” ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) состояниями имеют место “делокализованные” ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ) состояния железа, распределенные по двум кристаллографически неэквивалентным позициям.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев, Н. В. Казак, В. В. Марков, С. Г. Овчинников, И. С. Эдельман, А. С. Федоров, П. В. Аврамов. Магнитные, оптические и электрические свойства твердых растворов  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . // ЖЭТФ. – 2002. – Т.121 - В.2 – С. 354-362.
2. V. V. Markov, V. V. Rudenko, I. S. Edel'man, N. B. Ivanova, N. V. Kazak, A. D. Balaev, S. G. Ovchinnikov. Concentration Phase Transitions in Single-Crystal Solid Solutions  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . // Physics of Metals and Metallography. – 2002. – V.93. №1. – P. S114-S118.
3. А. Д. Балаев, Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников. В. В. Руденко, В. М. Соснин. Магнитная анизотропия боратов переходных металлов  $VBO_3$  и  $CrBO_3$ . // ФТТ. – 2003. – Т.45. – В.2. – С. 273-277.
4. А. Д. Балаев, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, Н. В. Иванова. Magnetic Properties of Transition Metal Borates  $FeBO_3$ ,  $VBO_3$ ,  $CrBO_3$ . // Acta Physica Polonica B. – 2003. – V.34. - №2. – P.757.
5. А. Д. Балаев, О. А. Баюков, А. Д. Васильев, Д. А. Великанов, Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников, М. Abd-Elmeguid, В. В. Руденко. Магнитные и электрические свойства варвикита  $Fe_{1.91}V_{0.09}BO_4$ . // ЖЭТФ. – 2003. – Т.124. – В.11. – С. 1103-1111.
6. М. Л. Афанасьев, С. Г. Овчинников, Н. В. Казак, Е. П. Попел, В. К. Чернов. Электропроводность твердых растворов боратов переходных металлов  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . // Труды XVII Международной школы-семинара “Новые магнитные материалы микроэлектроники”. Москва. – 2000. – С.690-691.
7. А. Д. Балаев, В. В. Руденко, С. Г. Овчинников, Н. В. Казак, Н. В. Иванова. Magnetic and electrical properties of transition metal borates solid solution  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . // Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2001). - Ekaterinburg. Russia. – 2001. – P. 321.
8. V. V. Markov, V. V. Rudenko, I. S. Edelman, N. B. Ivanova, N. V. Kazak, S. G. Ovchinnikov. Concentration phase transition in single-crystal solid solution  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . // Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2001). – Ekaterinburg. Russia. – 2001. – P. 77.
9. В. В. Марков, И. С. Эдельман, Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников, А. С. Федоров, П. В. Аврамов. Концентрационные фазовые переходы в боратах  $FeBO_3$ - $VBO_3$ . // Труды II международного симпозиума “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах ОМА-II”. - Сочи. – 2001. – С.195.
10. Н. В. Казак. Магнитные и электрические свойства боратов  $VBO_3$ ,  $CrBO_3$  и твердых растворов  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . // Материалы конференции молодых ученых КНЦ СО РАН. Красноярск: ИВМ СО РАН. – 2002. – С. 24-27.
11. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, V. V. Rudenko, A. D. Balaev, V. V. Markov, S. G. Ovchinnikov, I. S. Edelman, A. S. Fedorov, V. M. Sosnin. Physical properties of transition metal borates  $CrBO_3$ ,  $VBO_3$ ,  $FeBO_3$  and solid solutions  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . //

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. – Cracow. Poland. – 2002. – P. 224.

12. А. Д. Балаев, О. А. Баюков, Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников, В. В. Руденко. Новый железо-ванадиевый варвикит  $\text{FeVBO}_4$  и его электрические и магнитные свойства. // XXXIII Совещание по физике низких температур. Екатеринбург. – 2003. – С.227-228.

13. О. А. Баюков, А. Е. Бузмаков, Н. В. Казак, Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, В. В. Руденко. Эффект Мессбауэра и многоэлектронная модель  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ . // Материалы Всероссийской научно-технической конференции “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение”. – Красноярск. – 2003. – С.239-243.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Bernal, C. W. Struck, J. G. White. New transition metal borates with the calcite structure. // *Acta Cryst.* – 1963. – V.16. – P. 849-850.

2. T.A.Bither, Carol G.Frederick, T.E. Gier, J.F.Weiber, H.S.Young. Ferromagnetic  $\text{VBO}_3$  and antiferromagnetic  $\text{CrBO}_3$ . // *Solid state Comm.* – 1970. – V.8. – P. 109-112.

3. Xu Ziguang Matam, Mahesh Kumar Ye, Zuo Guang. Magnetic and Electrical Characterization of  $\text{TiBO}_3$  Single Crystals. // American Physical Society, Annual March Meeting. Washington State Convention Center Seattle. – 2001. - abstract #K40.077.

4. В. Г. Барьяхтар, В. Д. Дорошев, Н. М. Ковтун, В. М. Сирюк. Изучение температурной зависимости подрешеточной намагниченности слабого ферромагнетика  $\text{FeVO}_3$  в спин-волновом приближении. // Тезисы 19-го Всесоюзного совещания по физике низких температур. Минск. – 1976. – С. 561-562.

5. R. B. Guimaraes, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, C. S. Moura, J. B. M. da Cunha, C. A. dos Santos. Dimensional crossover in magnetic warwickites. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V.56. – P. 292-299.

6. С.Г.Овчинников. Многоэлектронная модель зонной структуры и перехода металл-диэлектрик под давлением в  $\text{FeVO}_3$ . // Письма в ЖЭТФ. – 2003. –Т.77. – В.12. – С. 808-811.

7. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников. Квазичастицы в сильно коррелированных системах. // Изд. СО РАН. Новосибирск. – 2001. – 277с.

8. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V.55. P. 418–421.

9. А. Р. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, T. Bakas, G. Kallias. Mossbauer and magnetization studies of  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ . // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V.12. – P. 177-188.

Подписано в печать 23.10.2003.  
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 70 экз. Заказ №71

---

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН